

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-202118

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/1337

識別記号

5 2 0

庁内整理番号

9225-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-360272

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 清水 五男雄

千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地

(72)発明者 村田 鎮男

千葉県市原市椎津545-9

(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】 液晶素子

(57)【要約】

【目的】 高分子系の液晶配向膜を用いる液晶素子において残留電荷が小さいかまたは電圧保持率の高い液晶素子を提供する。

【構成】 高分子系配向膜を用いる液晶素子において、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、およびこれらの共重合体、ポリオキシエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を第二成分として、主成分であるポリイミド前駆体材料に対して重量割合で0.01~10%含有する配向膜材料を用いて得られる液晶素子。

【効果】 発明の液晶素子は電圧保持率を向上または維持しつつ、残留電荷を減少させることができる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子系配向膜を用いる液晶素子において、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステル・メタクリル酸アルキルエステル共重合体、ポリオキシエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールジアクリレート、ポリオキシプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレートおよびプロピレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を第二成分として、主成分であるポリイミド前駆体材料に対して重量割合で0.01~10%含有する配向膜材料を用いて得られる液晶素子。

【請求項2】 第二成分であるポリマーが、ポリオキシエチレンジアクリレート、ポリオキシエチレンジメタクリレート、ポリオキシプロピレンジアクリレート、およびポリオキシプロピレンジメタクリレートから選ばれた少なくとも一つの常温で液状の重合体である請求項1に記載の液晶素子。

【請求項3】 第二成分である化合物が、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、およびアクリル酸アルキルエステル・ポリメタクリル酸アルキルエステル共重合体から選ばれた少なくとも一つの常温で液状の重合体である請求項1に記載の液晶素子。

【請求項4】 第二成分であるポリマーをポリイミド前駆体材料に対して重量割合で0.05~2%含有する配向膜材料を用いて得られる液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶の配向を制御する配向膜としてポリイミド等の高分子系配向膜を用いた液晶表示セルにおいて、改良された電気的特性を示し、欠陥の少ない表示特性を有する液晶素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、低電圧駆動、低消費電力、薄型表示素子、等の特徴により時計をはじめ、電卓、TV、ワープロ、パソコン等の各種の表示素子として使用されている。そして、今後、ますますその用途を広げようとしている。その裏では、基板、スペーサー、光源、駆動技術、液晶材料、表示方式、シール剤、カラーフィルター、電極技術、配向膜等の数々の技術開発が行われており、これらの技術が同時に平行して完成されて初めて優れた液晶表示素子となる。しかし、現在まだ色々な問題が残されており、配向膜の分野においても、配向膜の塗布性（はじきの発生、クレーターの生成等）、チルト角の大きさ、チルト角の安定性、配向のむ

ら、異物混入による表示特性の低下等、種々の問題がある。また、液晶素子の電気的特性には、素子の残留電荷の大きさに起因すると見られる焼付き現象の発生、あるいは、電圧保持率の低下に伴う画面のちらつきやコントラストの低下等の問題がある。

【0003】液晶表示素子の電圧保持率を大きくする方法としては、ポリイミドの原料であるテトラカルボン酸やジアミンの基本骨格を検討したり、あるいは配向膜中の不純物を少なくする等の方法がある。また、ポリイミドのイミド化率の差異によっても電圧保持率が変わってくるとも言われている。現在、一般的には、電圧保持率の改良については液晶材料の改良に頼ることが主流となっているが、液晶材料の改良だけでは、十分な問題解決はなされていない。

【0004】また、残留電荷の改良方法についても液晶材料の改良による方法で、改良が進められているが、電圧保持率の改良と同様にまだ充分な領域にまでは改良されていない。また、液晶素子の残留電荷は、配向膜の種類によっても違いがあると言われているがポリイミドの分子構造と残留電荷との関係についてはあまり知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したことから明かなように本発明の目的は、ポリイミド等の高分子系の液晶配向膜を用いる液晶素子において、素子の残留電荷が小さい、または電圧保持率の高い液晶素子を提供することにある。

【0006】本発明は、高分子系配向膜を用いる液晶素子において、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの重合体、およびこれらの共重合体、ポリオキシエチレングリコールのモノーおよびジアクリレート、ポリオキシエチレングリコールのモノーおよびジメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールのモノーおよびジアクリレート、およびポリオキシプロピレングリコールのモノーおよびジメタクリレート、エチレングリコールのジアクリレートおよびジメタクリレート、およびプロピレングリコールのジアクリレートおよびジメタクリレートからなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を第二成分として、主成分であるポリイミド前駆体材料に対して、重量割合で0.01~10%含有する配向膜材料を用いて得られる液晶素子である。

【0007】本発明の液晶素子はその液晶配向膜に特徴がある。配向膜の製造は通常のポリイミド系材料を用いる配向膜と同様の手順で行われるが、配向膜材料がワニスの状態で前記の第二成分を含有している点に特徴がある。すなわち、ワニスにおいて前記の化合物を第二成分として、主成分であるポリイミド前駆体成分に対して、0.01~10%、好ましくは0.05~2.0%含有して均一な状態となった物を電極表面にスピンコート等

の手段により均一に塗布し、加熱処理、ラビング処理等を経て、配向膜を備えた基板が得られる。こうして得られた基板を用いて通常の方法に従い液晶素子が組み立てられる。

【0008】配向膜の製造手順を考慮すると、第二成分はワニスに可溶であることが望ましく、従ってしばしばそれ自体が液状の物が好ましく用いられる。液状でない化合物であってもワニスに可溶で、均一に混合できる物ならば第二成分として本発明に好ましく用いられる。第二成分である化合物の混合割合がポリイミド前駆体成分に対して、0.01重量%未満では得られた素子における残留電荷の低下が充分でないので適当でない。また、第二成分の混合割合が10重量%を越えると、ラビング時にクロスを汚染したり、得られた液晶素子でチルト角が小さくなる弊害が生じることがあるので、やはり好ましくない。

【0009】第二成分としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等の酸化エチレン、または酸化プロピレンの開環重合により得られるジオールのモノーまたはジアクリレート、モノーまたはジメタクリレートが好ましく用いられる。これらにおけるジオール部分は酸化エチレン、または酸化プロピレンの重合度が1~18である物が好ましく、重合度が3~10である物がより好ましく用いられる。

【0010】第二成分として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の単独重合体または共重合体もまた好ましく用いられる。これらの材料としては、例えば市販のポリフロ（商品名。共栄社（株）製）の一連の界面活性剤を挙げることができる。

【0011】本発明におけるポリイミド前駆体成分は、以下に例示されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とから、またはこれらの酸無水物の混合物とジアミン化合物の混合物とから得られる物である。原料となるテトラカルボン酸としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,2,5,6-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

【0012】ジアミン化合物としては以下の物を挙げることができる。脂環式ジアミンの例として、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、およびイソホロンジアミン。炭素環式芳香族ジアミン類の例として、o-, m-およびp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン類（例えば、2,4-ジアミノトルエン）、1,4-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、2,5-ジアミノキシレン類、1,3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、1,4-ジアミノ-2,5-ジクロロベンゼン、1,4-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル-2,2'-プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノスチルベン、4,4'-ジアミノスチルベン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ安息香酸フェニルエステル、2,2'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンジル、4-(4'-アミノフェニル)アニリン、ビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)メチルホスフィンオキシド、ビス(3-アミノフェニル)メチルスルフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキシルホスフィンオキシド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、1,8-ジアミノナフタリン、1,5-ジアミノナフタリン、1,5-ジアミノアントラキノン、ジアミノフルオランテン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンチジン、2,2'-ジメチルベンチジン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン。

【0013】複素環式ジアミン類としては、2,6-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノ-s-トリアジン、2,7-ジアミノジベンゾフラン、2,7-ジアミノカルバゾール、3,7-ジアミノフェノチアジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-チアジアゾール、2,4-ジアミノ-6-フェニル-s

ートリアジン。

【0014】また、脂肪族ジアミンの例として、ジメチルジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2, 2-ジメチルプロピレンジアミン、2, 5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、4, 4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、3-メトキシヘプタメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン等を挙げることができる。

【0015】また、ポリイミド系配向膜材料の溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、硫酸ジメチル、スルホラン、ブチロラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が好ましく用いられる。

【0016】本発明の素子は、これらのポリイミド系材料を含むワニスに第二成分として前記した化合物を均一に混合し、スピナー、印刷法等の通常的手段により塗布することによって得られる一対の電極基板を用いて組み立てられる物である。本発明におけるポリイミド系材料に代えてポリビニルアルコール等の有機高分子材料を主成分とする配向膜材料においても、本発明で第二成分として使用される化合物を含有することにより本発明と同様の効果が期待できる。

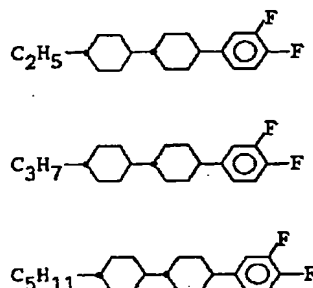
【0017】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例および、比較例においてパーセントは重量パーセントを意味する。例において、残留電荷の測定は液晶素子に印加電圧0~20Vの直流を掃引してその電圧-容量間のヒステリシス曲線を描き、次にこの曲線の直線に近似できる部分からその近似直線を電圧0Vにおける容量レベルに延長し、その交点での電圧の差異を残留電荷として求めた(図1参照)。電圧差はプラス側とマイナス側とに現れるが、以下の例ではそれらの平均値を以て表した。漏洩電圧率の測定は、液晶素子に60μsの間4.5Vの直流電圧を印加し、1/60s後までの素子(容量)の電圧の変化を面積(V・s)として求め、電圧の降下が1/60sの間ないとした時の面積に

対する降下電圧に対応する面積の割合を漏洩電圧率として%で表した。以下の例において液晶セルに封入する液晶材料としては、次の3つの式で示される化合物の等重量からなる液晶組成物を用いた。

【0018】

【化1】

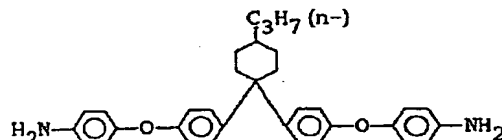


【0019】実施例 1

次の式で示されるジアミン化合物と市販のピロメリット酸とを主成分とするポリアミク酸の溶液(ポリアミク酸濃度7.0%)を調製した。溶媒にはブチルセロソルブとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒を使用した。

【0020】

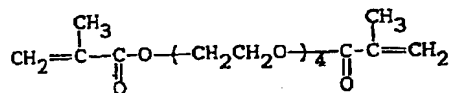
【化2】



【0021】この溶液に次式で示される化合物をポリアミク酸に対して0.7%混合したワニスを調製し、透明電極を有するガラス基板にスピナーを用いて配向剤を塗布し、100℃で10分間乾燥後、200℃で90分間焼成した後、ラビングにより配向処理を行った。この基板2枚を用いてセル厚6μmの液晶セルを組立てた。このセルに前記の液晶組成物を封入して残留電荷および漏洩電圧率の測定を行った。残留電荷は前記の化合物を加えないワニスを使用して作成したセル(後記する比較例1に示す)について得られた値に対する比をもって表し、その結果を25℃および60℃で測定した漏洩電圧率の結果と共に表1に示す。

【0022】

【化3】



【0023】

【表1】

表 1

	残 留 電 荷 対コントロール比	漏洩電圧率 (%)	
		(25℃)	(60℃)
比較例 1 (コントロール)	1.00	8.5	19.7
実施例 1	0.83	5.8	8.6
実施例 2	0.88	4.3	8.2
実施例 3	0.35	7.6	17.1
実施例 4	0.56	8.5	17.9

【0024】比較例 1

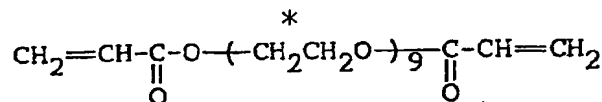
実施例1で調製したポリアミック酸溶液に第二成分を加えることなく、そのほかは実施例1と同様にして液晶セルを組立てた。このセルに同じ液晶組成物を封入してその特性を実施例1と同様にして測定した結果を表1に示す。

【0025】実施例 2

* ポリアミック酸溶液に加える第二成分を次式の化合物に代えた外は実施例1と同様にして液晶セルを組立て、同様にしてその特性を測定した。得られた結果を実施例1の結果と共に表1に示す。

【0026】

【化4】



【0027】実施例 3

第二成分としてポリアミック酸溶液に加える化合物をアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体である市販の界面活性剤、ポリフロー7（商品名。共栄社（株）製）に代えた外は実施例1と同様にして液晶セルを作成した。このセルに同じ液晶組成物を封入してセルの特性を測定した。得られた結果を実施例1および実施例2の結果と共に表1に示す。

【0028】実施例 4

第二の成分として、ポリフロー90（商品名。共栄社（株）製）を用いた外は実施例1と同様にして液晶セルを作成した。このセルの特性を同様にして測定し、実施例1～3の結果と共に表1に示す。

【0029】実施例 5

第二成分として、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルの共重合体であるポリフロー95（商品名。共栄社（株）製）を種々の混合割合で実施例1で用いたポリアミック酸に混合して調製したワニスを使用して5種類の基板を作成し、それぞれを用いてセルを組立てた。基板の作成およびセルの組立ては実施例1と同様に行った。また、比較例1と同様のセルを組立ててコントロールとした。これらのセルに前記の液晶組成物をそれぞれ封入して、液晶セルを作成し、実施例1と同様にして残留電荷を測定した。第二の成分である化合物の混合割合

と測定結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

表 2

第二成分の混合割合 (%)	残 留 電 荷 対コントロール比
な し	1.00
0.14	0.82
0.43	0.55
0.71	0.55
1.43	0.55
4.29	0.76

【0031】

【発明の効果】前記した実施例および比較例に示されるように、本発明の液晶素子は電圧保持率を向上させるかまたは低下することなく、残留電荷を減少することができる。これは配向膜作成用のワニスの材料の改良によるものである。

【0032】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における残留電荷の測定の際に得られたヒステリシス曲線に計算用に補助線を記入したものである。

【図2】ポリフロー7から溶剤を減圧溜去した残査の赤*

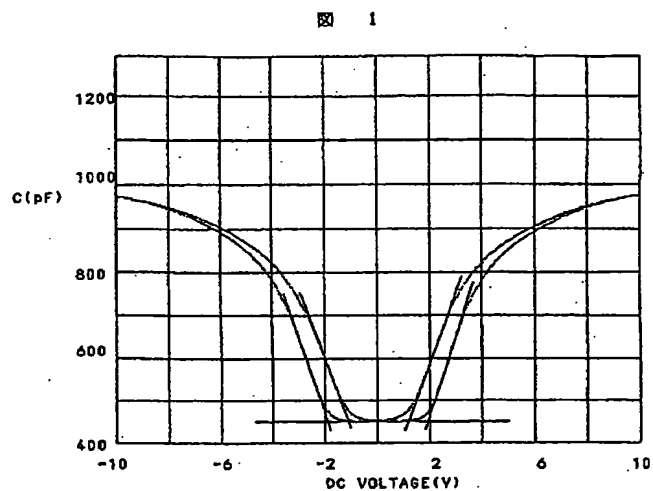
*外スペクトル。

【図3】ポリフロー90の赤外スペクトル。

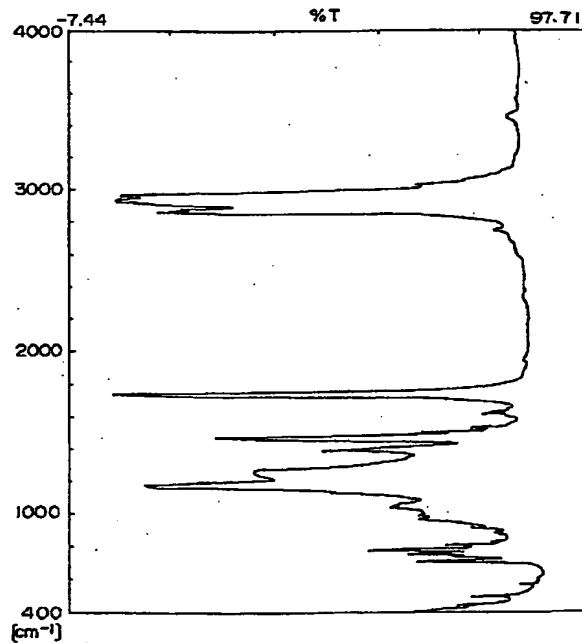
【図4】ポリフロー7から溶剤を減圧溜去した残査のNMRスペクトル。

【図5】ポリフロー90のNMRスペクトル。

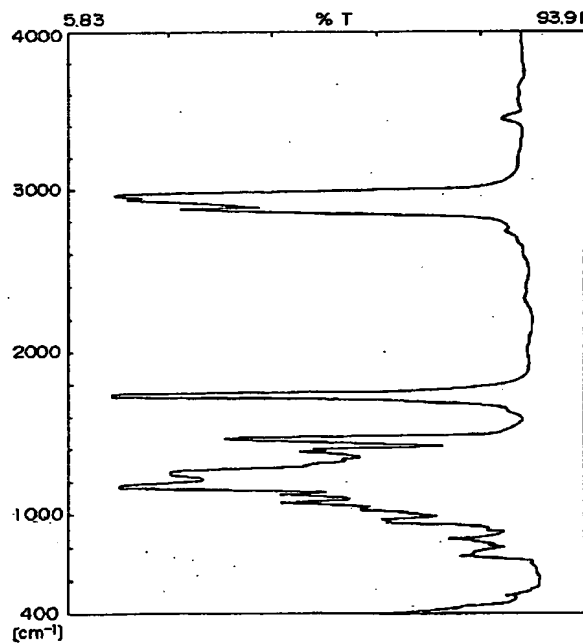
【図1】



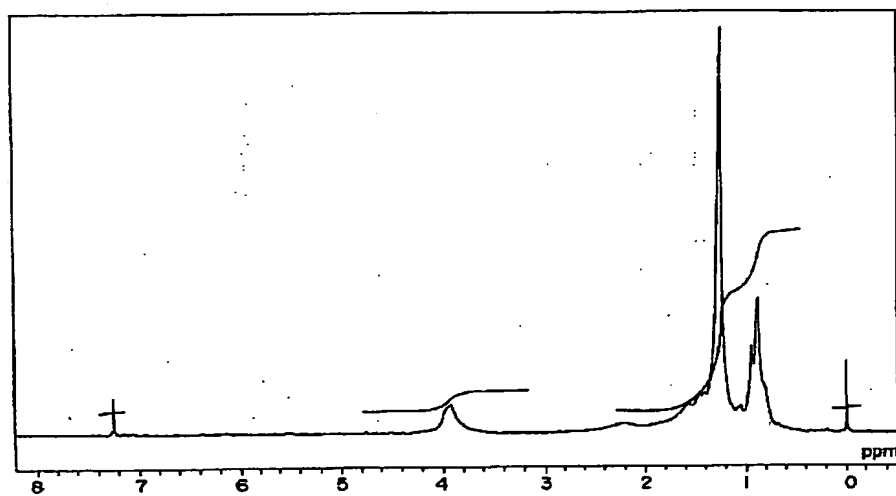
【図2】



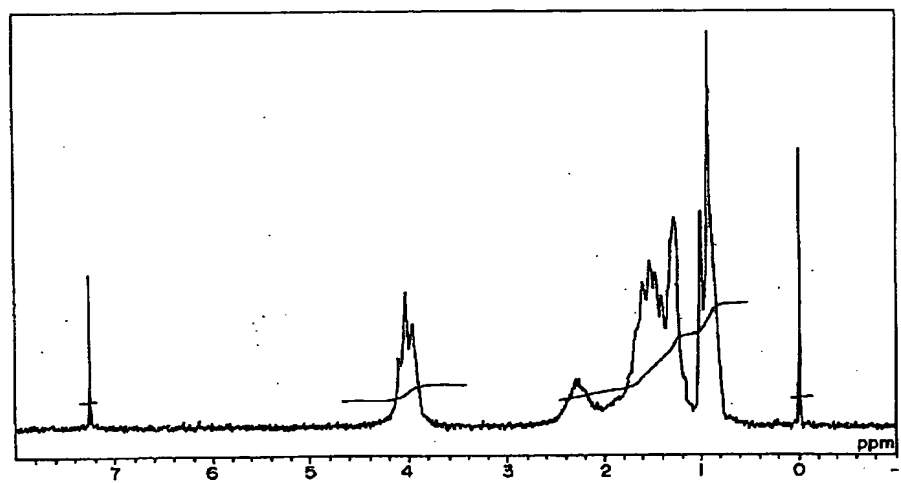
【図3】



【図4】



【図5】



BEST AVAILABLE COPY